

微晶粉粒铁电相变中的介电常数^{*}

丘翠环¹, 罗锻斌², 李智强², 陈敏²

(1. 广东药学院物理教研室, 广东 广州 510224;
2. 中山大学物理系, 广东 广州 510275)

摘要: 提出了一个理论模型说明现行方法不能观察到微晶粉粒铁电相变介电峰的原因。按照理论预言, 测量了钛酸锶钡粉料与水混合成两相不均匀系的相变介电峰, 实验结果与理论公式符合得很好。

关键词: 介电常数; 铁电相变; 钛酸锶钡; 理论模型

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 01-0029-03

近年关于复合材料的研究很迫切希望能找到直至纳米尺度不同大小的微晶粉粒介电常数的测量方法。特别是发现铁电性的尺寸效应后, 这种测量变得更为重要^[1]。现行方法是将粉料干压成片状, 置真空中测量, 以防粉粒间隙吸附空气中水汽的影响。但也无法估计处于真空状态的晶粒间隙对测量结果的贡献。最近, 用硅油填充粉粒间隙的大量实验证明, 上述方法根本不能测出粉粒的介电常数^[2]。目前, 一般地用 X 射线结构分析和差热分析等间接方法判断粉料的铁电相变; 而直接观察粉粒的铁电自发极化, 还只能用热刺激电流方法^[3]。

粉料样品的晶粒间隙无论是真空或填充以液体, 都可看成是一个两相不均匀系。下面提出一个平均模型, 以便将两个相的介电常数分开。

1 两相介质电容器的平均模型

图 1 (a) 是一个由粉粒填充于极间的电容器。粉粒间隙的介电常数记为 ϵ_1 , 粉粒内部的介电常数记为 ϵ_2 。粉粒的外形可以不规则, 大小也可能不一致。电容器电极面积记为 A , 极间距离为 l 。设想用相同于粉粒的材料做成规则的大量直角平行六面体砌成图 1 (b) 的电容并使其电容量 C 和图 1 (a) 的相等; 这时, 粉粒材料占的电极面积为 AR^2 , 所占电极距离为 lR 。因此, R^3 就是图 1 (a) 的等效电容平均占空比; 它并不等于真正的占空比, 而是一个未知的等效常数。只能定性地说, 当真正的粉料占空比越大时 R^3 也越大; R 值还和粉粒的形状

尺寸有关。

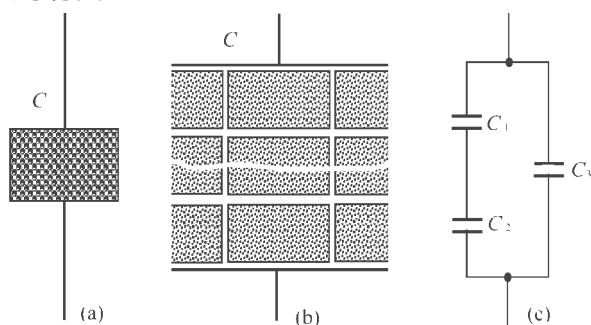


图 1 不均匀介质电容器模型

Fig. 1 The capacitor model of uneven dielectric

在图 1 (b) 中, 设平行于电极的间隙的串并联总电容为 C_1 , 垂直于电极的间隙的并联总电容为 C_3 ; 而直角平行六面体的串并联总电容为 C_2 。由图 1 (b) 可作出 (c) 的等效电路; 其中, $0 \leq R < 1$, 而

$$\begin{cases} C_1 = \epsilon_1 \epsilon_0 AR^2 / l(1 - R) \\ C_2 = \epsilon_2 \epsilon_0 AR^2 / lR \\ C_3 = \epsilon_1 \epsilon_0 A(1 - R^2) / l \end{cases} \quad (1)$$

由图 1 (c) 的串并联电路立即写出样品的电容量

$$C = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0 AR^2}{\epsilon_1 R l + \epsilon_2 (1 - R) l} + \frac{\epsilon_1 \epsilon_0 A(1 - R^2)}{l} \quad (2)$$

ϵ_0 为真空介电常数。

R 是理论模型中引进的一个纯数。理论本身不能计算出 R 值。但对于同一个样品, R 为恒定值; 它不随测量频率和温度而变。故只要由实验精确标

* 收稿日期: 2001-09-07

基金项目: 中山大学青年教师科研启动基金资助项目 (99-019-429304)

作者简介: 丘翠环 (1964—), 女, 讲师, 访问学者, 通讯联系人, 陈敏; E-mail: stdq11@zsu.edu.cn

定了 R 值, 就可利用 (1) 和 (2) 式测量 C 和粉粒的 ϵ_2 随频率和温度的变化。特殊情况下, 当 $R \rightarrow 1$ 时 $C \rightarrow C_2$; 将粉料烧成陶瓷后便属于这一情况。凭 X 光分析可证明粉料中微晶粒的结构和成份是否均相同于陶瓷, 若能相同, 则烧结得足够密致的陶瓷的介电常数便是式 (2) 中的 ϵ_2 。

2 粉粒间隙物质的作用

为了避免将样品置真空中测量的麻烦, 可用商品标号为 100 cs 的甲基硅油填充于粉粒间隙作介电测量。样品架的电极面积 $A = 1\,818\text{ mm}^2$, 极间距离 $l = 1.13\text{ mm}$ 。硅油是很好的防潮剂。大量实验证明^[2], 不同成份的粉料与硅油调匀后填满于电极间, 再经 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h 的热处理后, 就能得出样品的重现性很好的 C 值和损耗角。若电极间只填满硅油, 则 $R = 0$, 这时可测出式 (2) 中的 ϵ_1 。硅油在工频至 1 MHz 范围内 ϵ_1 与频率无关, 并且损耗 $\text{tg } \delta < 0.001$; 可认为近似于无损耗。以下测量均用 HP4192A 阻抗分析仪在 30 kHz 上给出。

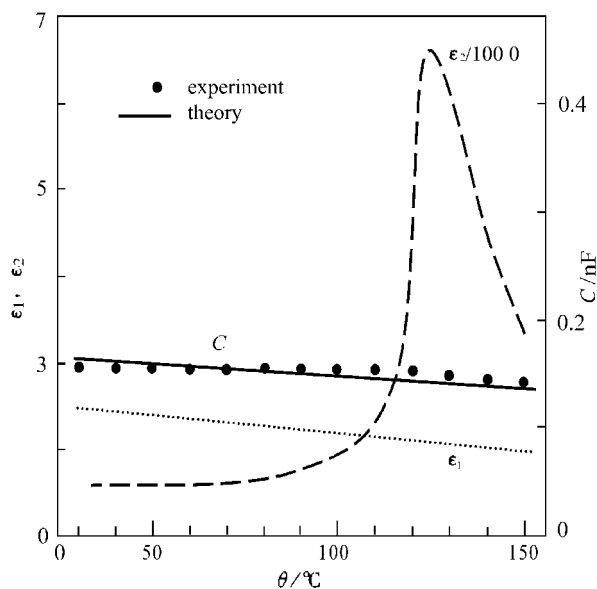


图 2 硅油和钛酸钡的介电测量

Fig. 2 The dielectric measurement of silicon oil and barium titanate

图 2 中的点线是硅油的 ϵ_1 随温度 θ 的变化, 是一条很好的直线。短划线是钛酸钡陶瓷的介电常数, 在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现明显的铁电相变峰; 此曲线可认为就是钛酸钡粉粒的 ϵ_2 。粉料由常规固相反应得到, 粒度约为 $0.2 \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 。X 光分析证明了粉

粒的成份和结构均相同于用之烧结得到的陶瓷。将粉料与硅油调和后测出两相混合物为介质的样品的电容值 C 示于图 2 的黑点。若选取理论拟合参数 $R = 0.84$, 则由式 (2) 用已知的 $\epsilon_1(\theta)$ 和 $\epsilon_2(\theta)$ 得出图 2 的黑线。理论曲线和实验点符合得很好。

图 2 的实验点和理论黑线都不出现钛酸钡粉粒铁电相变时的电容峰值。这可解释为: 此时 $\epsilon_2 > 600\epsilon_1$, 故式 (2) 近似为

$$C = \frac{\epsilon_1 \epsilon_0}{l} \left[1 + \frac{R^3}{1 - R} \right] \quad (3)$$

由此而产生的误差不超过 0.2% 。这是实验技术所难以觉察的。所以图 2 对 C 的测量和理论计算事实上只反映了式 (3) 的结果。就是说, C 只决定于硅油的 ϵ_1 而与钛酸钡粉粒的 ϵ_2 无关。如果用国外流行的方法, 将粉料压片置真空中测量, 即以真空代替硅油, 则 $\epsilon_1 = 1$ 。此时式 (3) 的误差将不超过 0.01% , 测出的 C 值完全决定于一维平均占空比 R ; 而更加和粉料的 ϵ_2 无关。因此, 国外报道测量微晶粉粒介电常数的结果^[1]是错误的。

上面的结果可得到一个推论。若选用填充粉粒间隙的液体的 ϵ_1 比铁电粉粒的 ϵ_2 不小得太多, 使式 (3) 不再正确; 这就有可能用式 (2) 找到 ϵ_2 随温度的变化。介电常数最大的液体是水, 而介电测量中传统地最忌避的也是水。下面用水填充粉粒间隙的方法, 是十分大胆的尝试。

3 等效平均占空比

图 1 理论模型的正确性在于是否存在一个 R 值, 它是每个维度的等效平均占空比。图 3 的黑点给出水的介电常数 ϵ_1 , $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷的 ϵ_2 , 以及 BST 粉料与水调匀后样品的电容 C 的实验测点。由 $(\epsilon_1, \epsilon_2, C)$ 在同一温度上的测值代入式 (2) 可以反解出 R 值, 也可用黑点示出于图 3; 这是 R 的测量值, 可用直线 (图中的黑线) 拟合为

$$R = 0.8884 - 3 \times 10^{-5} (\theta - 5) \quad (4)$$

R 随升温而稍有减小是因为金属样品架比电极间物质 BST 的热膨胀系数为大。若略去微小的热膨胀, 则可取 R 的平均值为 0.8874 ; 仍可认为它是足够精确存在的值。

由上述 R 的平均值和在 $(\epsilon_1, \epsilon_2, C)$ 三个量中任两个的测量值利用式 (2) 即可计算出其余一个的理论值; 示于图中的黑线。比较图 3 中的各理论曲线与实验点可见, 图 1 的理论模型是颇为成功

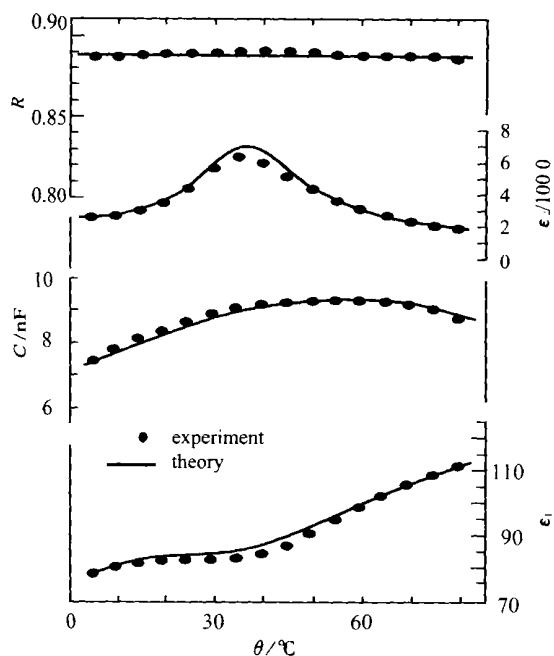


图 3 粉料与水两相的电容量

Fig. 3 Capacity of phase in powder and water

的。利用这个模型就可测量铁电粉粒在铁电相变中 ϵ_2 随温度变化的峰值, 图 3 给出的 BST 粉粒的相变点为 35 °C。

样品架在装料后用聚四氟乙烯密封。若其中介质用硅油填充, 则应将样品架浸入硅油中测量。否则不能得到满意的结果; 因为升温测量时样品架的螺丝的热膨胀使密封不能严密。密封技术要容许填充液体渗入或渗出电极之间, 但不容许粉料溢出。这是式 (4) 右边出现小小的负的第二项的原因。

4 结论和讨论

当粉料的铁电相变点不高于水的沸点时, 可用水调匀粉料作为两相不均匀介质来测量粉粒介电常数随温度变化的铁电相变峰, 理论公式 (2) 中出现一个待代定的常数, 一般地它的三次方比由两相质量和比重计算得到的实际占空比大。可作为拟合参数来处理。因为理论公式中不涉及粉粒的形状和尺寸, 故方法可用来测量纳米粉粒的介电常数。

参考文献:

- [1] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 358.
- [2] 丘翠环, 熊正烨, 陈敏, 等. 粉料铁电相变的介电响应[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(增刊): 31—33.
- [3] 熊正烨, 丘翠环, 李智强, 等. 二元系的热刺激电流[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(2): 131—132.

Dielectric Constant of Ultrafine Grain on Ferroelectric Phase Transition

QIU Cui-huan¹, LUO Duan-bin², LI Zhi-qiang², CHEN Min²

(1. Department of Physics, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510224, China;

2. Department of Physics, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to calculate the dielectric constant of ultrafine ferroelectric particles, a new model is introduced and used to explain the difficulty in observation with usual technique. Based on this model, the dielectric peaks of a nonhomogeneous system with fine barium strontium titanate powder, in water matrix, were measured and results are in good agreement with theoretical expectation.

Key words: dielectric constant; ferroelectric phase transition; barium strontium titanate; theoretical model